燃料電池用水素製造触媒技術－CO シフト反応に活性な触媒の開発－

（愛媛大院理工）八尋秀典（やひろひでのり）

1. 緒言

固体高分子形燃料電池のための水素燃料は炭化水素の水蒸気改質反応から製造される．その際，副生する一酸化炭素が貴金属電極を被毒するため，その除去法が必要となる．そこで改質後の一酸化炭素除去プロセスとして高温，低温水性ガスシフト反応→CO選択酸化の段階的なプロセスが用いられている．水性ガスシフト(WGS)反応（$CO+H_2O=CO_2+H_2$）はCOを低減し，同時に水素を生成するため，水素製造過程において重要な反応である．これまでに低温水性ガスシフト反応には，Cu-Zn系およびCu-Zn-Al系触媒が活性を示すことが報告されている[1]．しかしながら，実用化に向けては触媒の活性および耐久性のさらなる向上が望まれる．これまでに我々はアルミナ担持Cu触媒の活性について検討を行い，高温焼成した触媒が高い活性を示すことを報告した[2]．本研究では，アルミナ担持Cu触媒に種々の遷移金属酸化物を添加した触媒のWGS活性について検討を行った．

2. 実験

Al_2O_3（JRC-ALO-8）に所定量のCuと遷移金属（M=Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn）の硝酸塩混合水溶液を含浸後，700 ºC, 8 h焼成して，Cu-MO_x/Al_2O_3触媒を得た．銅の担持量は 15 wt%に固定した．以後，得られた触媒はCuO-MO_x/Al_2O_3[700]（M/Cu比）と略記する．

触媒の前処理は 20%H_2/He中，250 ºC，2 hで行った．反応は固定床流通式反応装置を用い，ガス組成は$CO(9.5\%)+H_2O(27.7\%)+H_2(56\%)+CO_2(6.8\%)$，触媒量は 0.5 gの条件で行った．触媒のキャラクタリゼーションとしてXRD，BET，TPR，DRIFT-IR測定を行った．

3. 結果

3.1 CuO-MO_x/Al_2O_3[700](y)触媒

Fig. 1 に 700 ºC, 8 h焼成したCu/Al_2O_3の触媒活性を示す．触媒活性は温度とともに増加した．点線は市販触媒（Cu-ZnO-Al_2O_3，ズードケミ製）の活性を示している．Cu/Al_2O_3の活性は市販触媒より低いが，市販触媒の銅量が 43 wt%であることを考えると，銅当たりの活性はCu/Al_2O_3の方が高いことがわかった．

Fig. 2 にCu/Al_2O_3触媒に対するCu-MO_x/Al_2O_3触媒の活性比を示す．少量（M/Cu=0.05）の遷移金属酸化物を添加した場合，全ての触媒で測定温度が 150 ºC, 200 ºCのとき活性比は 1 以上となった（Fig.2(A)）．特にCoO_xを添加した触媒で顕著な添加効果を示し，反応温度 150 ºCで市販触媒と同等の活性が得られた．遷移金属酸化物の多量（M/Cu=1.0）の添加においてはFeO_xを添加した触媒が，反応温度 250 ºCのとき添加効果を示した（Fig.2(B)）．また，BET表面積と活性の間に相関性は得られなかった．

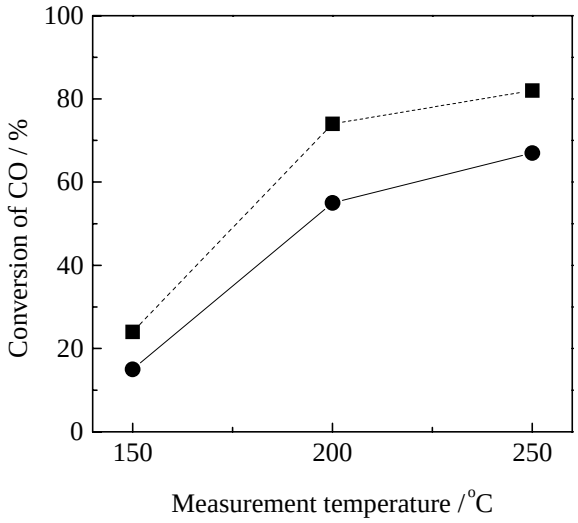

Fig.1 Cu/Al_2O_3[700]触媒の水性ガスシフト活性

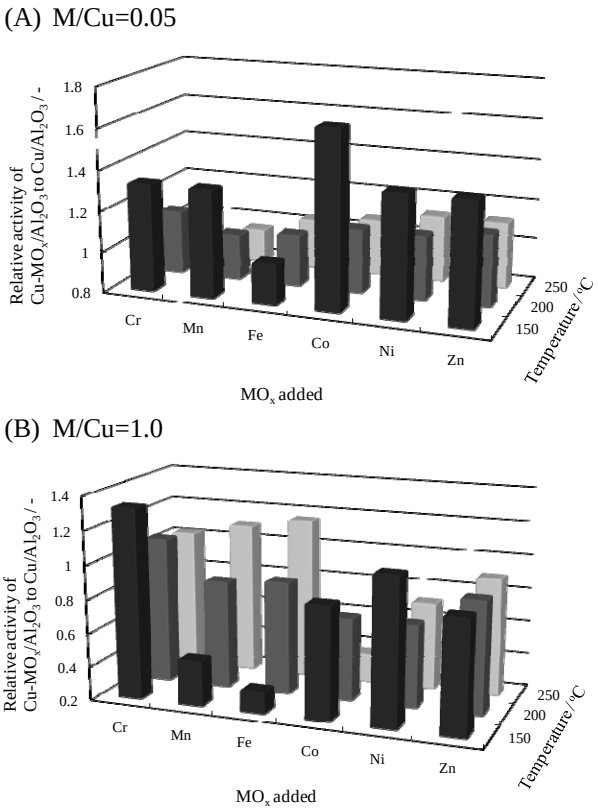

Fig. 2 Cu/Al_2O_3に対するCu-MO_x/Al_2O_3の活性比

Fig.3 にCuO-MO_x/Al_2O_3[700](y)触媒のXRDパターンを示す．少量の遷移金属を添加した触媒のXRDパターンは基本的に添加していない触媒のものと一致したが，CuOに帰属される回折ピーク強度が低下した．また，多量の遷移金属酸化物を添加すると，CuOの回折ピーク強度はさらに低下し，新たにスピネル構造由来の回折ピークが認められた．従って，本触媒系での活性向上はスピネル形成と深く関係しているのかもしれない．

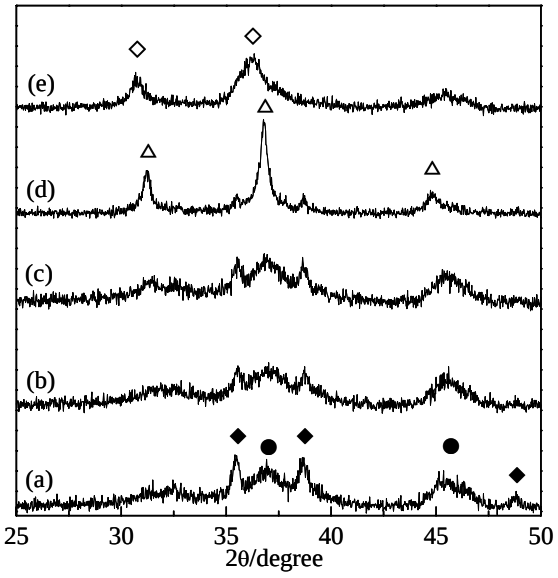

Fig. 3 CuO-MO_x/Al_2O_3[700](y)触媒のXRDパターン
(a)none, (b)M=Co, y=0.05, (c)Cr, 0.05, (d)Co, 1.0, (e)Cr, 1.0.
(◆)CuO, (●) γ -Al_2O_3, (◇)$CuCr_2O_4$, (△)$CoAl_2O_4$.

3.2 CuO-FeO_x/Al_2O_3[700](y)触媒

Fig. 4 にCuO-FeO_x/Al_2O_3[700](y)触媒のH_2-TPRスペクトルを示す．Fig.4(a)に見られる約 150 °Cから 230 °Cの大きなピークはCuOからCu^0への還元を示している．多量のFeO_xを添加するとCuOの還元ピークとは別の還元ピークが 250 °C付近に現れた(Fig.4(b))．この新しい還元ピークはFeO_xの還元と考えられる．しかし，FeO_x/Al_2O_3[700]触媒では 100 ~ 300 °Cで還元ピークが見られなかったことから(Fig.4(c))，Cu^0とFeO_xの共存下ではFeO_xの還元が促進されると推察される．このことから，多量のFeO_xの添加による高温での触媒活性の向上は，高温シフト反応(300~400 °C)で活性を示すFeO_xがCu^0と共存することにより低温作動化して，相乗的な効果を起こしていると推察される．

3.3 CuO-CoO_x/Al_2O_3[700](y)触媒

CuO-CoO_x/Al_2O_3[700](y)触媒のH_2-TPRスペクトルから， CoO_xの少量の添加で約 150 °Cから 230 °Cに見られるCuOの還元を示すピークが低温側にシフトすることを確認した．このCuOの還元性の向上はCoO_x少量添加によるCuOの微粒子化に起因すると考えられる．

Fig. 5 に測定温度 150 °CにおけるCu/Al_2O_3[700]とCu-CoO_x/Al_2O_3[700](0.05)のDRIFT-IRスペクトルを示す．2110 cm^{-1}のCu^0にlinearに吸着したCOに帰属されるバンドと 2170 cm^{-1}の気相COに帰属されるバンドが認められた．前者の強度は少量のCoO_xの添加によって大きくなった．以上の結果からCoO_xの少量の添加はCu^0を微粒子化してCO吸着能力を増加させ，その結果触媒活性を向上させたと考えられる．

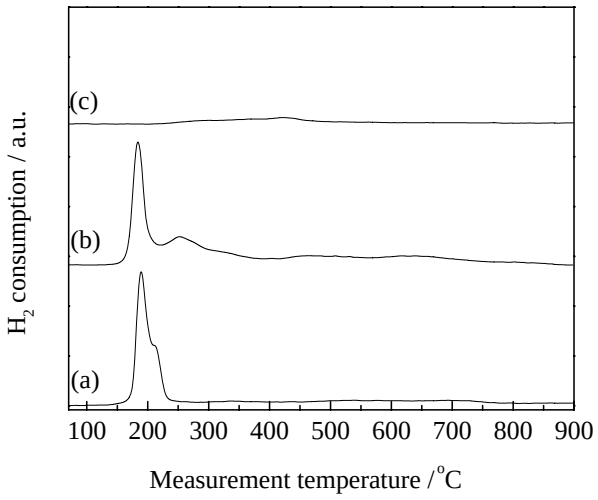

Fig. 4 CuO-FeO_x/Al_2O_3[700](y)触媒のH_2-TPRスペクトル
(a)CuO/Al_2O_3[700], (b)CuO-FeO_x/Al_2O_3[700](1.0), (c)FeO_x/Al_2O_3[700].

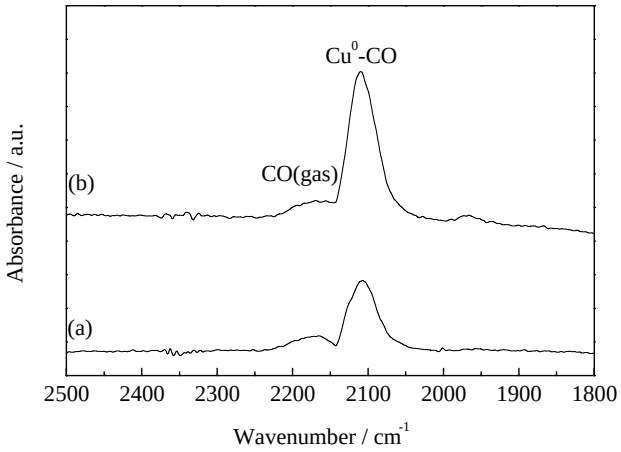

Fig.5(a)Cu/Al_2O_3[700] と (b)Cu-CoO_x/Al_2O_3[700](0.05)触媒のDRIFT-IRスペクトル

[1]G. Ghitotti et al., *Catal. Rev.* **29** 151 (1987).
[2] H. Yahiro et al., *Catal. Commun.*, **7**, 228 (2006).